

# SULFONIUM SALT AND CHEMICAL AMPLIFICATION POSITIVE-TYPE RESIST MATERIAL CONTAINING THE SAME

**Patent number:** JP10330353

**Publication date:** 1998-12-15

**Inventor:** NAGATA TAKASHI; NAGURA SHIGEHIRO; ISHIHARA TOSHINOBU

**Applicant:** SHIN ETSU CHEM CO LTD

**Classification:**

- **International:** C07C321/30; C07C309/30; C07C323/20; C07D309/12; C07F7/18; G03F7/004; H01L21/027

- **european:**

**Application number:** JP19970136594 19970527

**Priority number(s):**

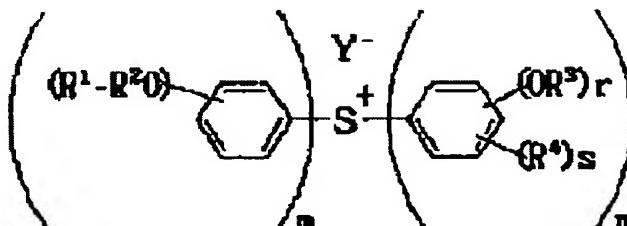
**Also published as:**

JP10330353 (

## Abstract of JP10330353

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject compound exhibiting excellent function as an acid generating agent in a chemical amplification positive-type resist material and capable of providing resist images having high resolution and wide focal depth.

**SOLUTION:** This compound is a sulfonium salt of the formula [R<1> is a monovalent group obtained by removing one H from anthracene, phenanthrene, phenothiazine or perylene; R<2> is a divalent aliphatic group which may contain a hetero atom; R<4> is an alkyl, an alkoxy, an alkenyl, etc.; OR<3> is an acid-labile group; (m) is an integer of 1-3, (n) is an integer of 0-3, and the relation (m)+(n)=3 is satisfied; (r) and (s) are each an integer of 0-5, and the relation (r)+(s)<=5 is satisfied; Y<> is a 2-20C alkyl or an arylsulfonic acid anion], e.g. p-toluenesulfonic acid [4-(9-anthraniilmethoxy)phenyl]diphenylsulfonium. A compound of the formula can be used as an acid generating agent in a chemical amplification positive-type resist material.




---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330353

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.<sup>o</sup>  
C 07 C 321/30  
309/30  
323/20  
C 07 D 309/12  
C 07 F 7/18

識別記号

F I  
C 07 C 321/30  
309/30  
323/20  
C 07 D 309/12  
C 07 F 7/18

S

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 34 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-136594

(22)出願日

平成9年(1997)5月27日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 永田 岳志

新潟県中頃城郡頃城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頃城郡頃城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74)代理人 弁理士 奥山 尚男 (外2名)

最終頁に続く

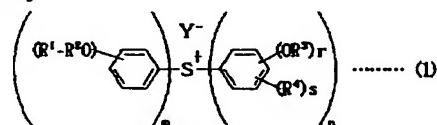
(54)【発明の名称】スルホニウム塩及びそれを含有する化学增幅ポジ型レジスト材料

(57)【要約】

【課題】K<sub>r</sub>Fエキシマレーザー等に対して、量産に耐えうる十分な感度を持ち、解像度が大きく、アルカリ水溶液での現像でパターン形成でき、プラズマエッチング耐性に優れ、レジストパターンの耐熱性に優れる化学增幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【解決手段】下記式(1)で示されるスルホニウム塩、及びそれを含むレジスト材料。

【化1】

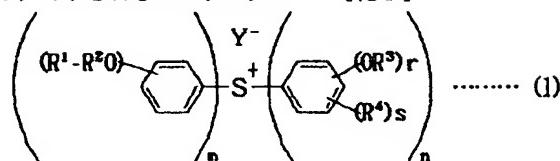


(式中、R<sup>1</sup>は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基であり、R<sup>2</sup>は2価の脂肪族基であり、R<sup>3</sup>はアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアリー

ル基であり、OR<sup>3</sup>は酸不安定基であり、mは1~3の整数、nは0~3の整数で、m+n=3を満たし、r、sは各々0~5の整数で、r+s≤5を満たし、Y<sup>-</sup>はアルキルまたはアリールスルホン酸アニオンである。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩。



(式中、R<sup>1</sup>は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基であり、R<sup>2</sup>は、ヘテロ原子を含んでもよい置換または非置換の2価の脂肪族基である。R<sup>4</sup>は、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルケニル基、またはアリール基である。OR<sup>3</sup>は、酸不安定基である。mは1～3の整数であり、nは0～3の整数であり、m+n=3を満たす。r、sは各々0～5の整数であり、r+s≤5を満たす。Y<sup>-</sup>は炭素数2～20の直鎖状、分枝状または環状の置換または非置換のアルキルまたはアリールスルホン酸アニオンである。)

【請求項2】 請求項1記載のスルホニウム塩を含有する化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項3】 (A) 有機溶剤、(B) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性または難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C) 請求項1記載のスルホニウム塩を含有する酸発生剤、を含有する化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 上記(C)酸発生剤が、さらに、請求項1記載のスルホニウム塩以外の酸発生剤を含有する請求項3記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 さらに、(E)酸不安定基を有する溶解抑制剤を含有する請求項3または請求項4記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 上記(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性または難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が、一部の水酸基の水素原子が酸不安定基で置換された重量平均分子量が3,000～100,000のポリヒドロキシスチレンである請求項3～5のいずれかに記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適した化学增幅ポジ型レジストの成分として好適なスルホニウム塩、及び該スルホニウム塩を酸発生剤として含有する化学增幅ポジ型レジスト材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーを用いると、0.3～0.4 μmの加工も可能であり、基板に対して垂直に近い側壁を有するパターン形成が可能となる。近年開発された、特公平2-27660号公報や特開昭63-27829号公報等に記載されている、酸を触媒とする化学增幅ポジ型レジスト材料は、感度、解像度、ドライエッキング耐性が高い点で優れており、遠紫外線リソグラフィーを用いた場合に特に有望なレジスト材料である。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度のKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されている。この技術を量産技術として用いるために、さらに高解像性で使い勝手のよいレジスト材料が要望されている。

【0003】 しかしながら、化学增幅ポジ型レジスト材料の欠点として、露光からPEB(Post Exposure Bake)までの放置時間(Post Exposure Delay: PED)が長くなると、パターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になる現象(T-トップ現象)、すなわち、パターン上部が太くなる現象が生じるという問題、あるいは、塩基性の基板、特に窒化珪素や窒化チタンの基板上での基板付近のパターンが太くなる現象(いわゆる裾引き現象)が生じるという問題がある。T-トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性の低下によって生じ、基板面での裾引き現象は、基板付近で溶解性が低下するため生じると考えられる。また、露光からPEBまでの間(PED)に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題もある。これらの問題は、化学增幅ポジ型レジスト材料を実用に供する場合の大きな欠点となっている。

【0004】 更に、これらの欠点のため、従来の化学增幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッキングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある(W. Hinsberg, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 535～546(1993), T. Kumada, et. al., J. Photopolym. Sci. Techno 50 1, 6(4), 571～574(1993)参照)。

【0005】化学増幅ポジ型レジスト材料において、P E Bまでの放置時間（P E D）が長くなることによって生じるT-トップ現象または基板面の裾引き現象の原因には、空気中または基板面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光によって発生したレジスト膜表面の酸は、空気中の塩基性化合物と反応して失活する。したがって、P E Bまでの放置時間（P E D）が長くなれば、それだけ失活する酸の量が増加し、酸不安定基の分解が起こり難くなり、それによって、表面に難溶化層が形成され、パターンがT-トップ形状となる。

【0006】特開昭63-149640号公報には、感光性平板印刷版の露光後の感度安定化のために、活性光線の照射によって発生した酸を捕捉し得る窒素含有塩基性化合物を添加することが提案されている。この場合、窒素含有塩基性化合物として、4-ジメチルアミノビリジン、p-フェニレンジアミン、p-アミノ安息香酸が使用されている。

【0007】また、化学増幅ポジ型レジスト材料において、窒素含有塩基性化合物を配合することによって、環境雰囲気からの塩基性物質のコンタミネーションの影響を緩衝し、それによって、レジストパターンの表面難溶層の発現を抑制する方法が提案されている。

【0008】更に、窒素含有塩基性化合物を含有することで、未露光部に拡散しようとする酸を捕捉し、レジストパターンの寸法変動を抑制する方法も提案されている（特開平5-232706号、同5-249683号、同7-209868号公報参照）。

【0009】表面難溶化層の発現、裾引きの発現、パターン寸法変動などの問題に対し、窒素含有塩基性化合物を配合する上記方法は、各々の問題の軽減の効果がみられる一方、解像度の低下が避けられないものであった。解像度の向上に関しては、i線レジストにおいて、溶解速度曲線（レジストへの露光量を横軸にとり、現像液へのレジスト露光部の溶解速度を縦軸にとった曲線）が、単調な増加からS字カーブとなり、さらに曲線の立ち上がり部分の傾き（ $\tan \theta$ ）が大きくなるとともに解像力が向上してきた経緯がある（T. Ohfuchi, K. Yamanaka, and Sakamoto; ibid., 920, 190 (1988)、T. Kokubu \*40

\* o : Tech. Proceedings of SEM I Technol. Symposium, 86 (1981)).

【0010】前述の諸問題（表面難溶化層、裾引き、パターン寸法変動など）を解決しつつ、この方法を化学増幅型レジストにおいて適用するには、適切な窒素含有塩基性化合物の添加量を増やすことによって、溶解速度曲線の傾きを大きくし、解像性の向上を追求することが考えられる。しかし、実際には、レジスト感度の低下が甚だしくなるために、窒素含有塩基性化合物の添加量には限界がある。また、ある程度以下の量のアミンの添加によって、解像性が向上したとしても、感度が必ず低下する。感度の低下は、スループットの低下となる点で、量産段階においては絶対に避けねばならない。このような感度の低下を避けるために、大量の窒素含有塩基性化合物を添加しても実用に耐える感度を持つレジスト組成物が必要である。

【0011】ポジ型レジスト材料の感度を向上させるための技術としては、酸発生剤中に増感剤を含有させる方法が提案されている。この方法を用いた場合の問題点としては、現実に用いられる増感剤のほとんどが昇華性をもつために、ブリベーカーの段階でレジスト系から失われてしまうことが挙げられる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記諸問題を解消するためになされたものであり、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適なスルホニウム塩、及び該スルホニウム塩を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

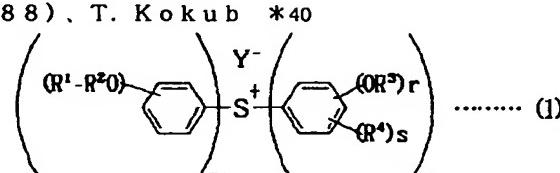
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式

(1)で示されるスルホニウム塩を含む化学増幅ポジ型レジスト材料が、微細加工技術に適した高解像性を有し、特に遠紫外線リソグラフィーにおいて大いに威力を発揮し得ることを見出出した。

【0014】

【化2】



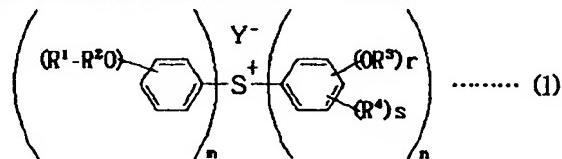
（式中、R<sup>1</sup> は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアシン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基であり、R<sup>2</sup> は、

ヘテロ原子を含んでもよい置換または非置換の2価の脂肪族基である。R<sup>3</sup> は、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、直

鎖状、分岐状または環状のアルケニル基、またはアリール基である。 $OR^3$  は、酸不安定基である。 $m$  は 1~3 の整数であり、 $n$  は 0~3 の整数であり、 $m+n=3$  を満たす。 $r$ 、 $s$  は各々 0~5 の整数であり、 $r+s \leq 5$  を満たす。 $Y^-$  は炭素数 2~20 の直鎖状、分枝状または環状の置換または非置換のアルキルまたはアリールスルホン酸アニオンである。)

## 【0015】

【発明の実施の形態】上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を分子内に有するため、化学增幅ポジ型レジスト材料の酸発生剤として用い\*



【0017】上記一般式(1)中、 $R^1$  は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基であり、中でも 9-アントラニル基、1-アントラニル基、2-アントラニル基、9-フェナントレン基、2-フェノチアジニルメチル基などが好適である。 $R^2$  は、ヘテロ原子および/またはカルボニル基を含んでもよい置換または非置換の2価の脂肪族基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、 $n$ -ブロビレン基、イソブロビレン基、 $n$ -ブチレン基、sec-ブチレン基、 $-CH_2OCH_2-$  基、 $-CH_2CH_2O-$  基、 $-CH_2C(=O)-$  基、 $-CH_2CH_2C(=O)-$  基、 $-CH_2CH_2C(=O)CH_2-$  基のような炭素数 1~10 のものが好適であり、中でも、メチレン基、エチレン基、 $-CH_2C(=O)-$  基、 $-CH_2CH_2C(=O)-$  基が、より好ましく用いられる。 $R^1$  は、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、直鎖状、分岐状または環状のアルケニル基、またはアリール基である。

【0018】ここで、アルキル基としては、以下に例示するような炭素数 1~8 のものが好適である。直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基などが例示できる。分岐状のアルキル基としては、イソブロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基などが例示できる。環状のアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルオキシメチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基などが例示できる。これらの中でも、メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、2-ブロボキシエチル基等が好ましい。

\* た場合に、昇華性のない増感剤を同時に添加したのと同様の効果をもち、それ故に大きな酸発生の性能を有する。上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩は、化学增幅ポジ型レジスト材料の酸発生剤として優れた性能を發揮し、したがって、該スルホニウム塩を含有するレジスト材料は、多量のアミンを添加した場合にも高感度となり、その結果、高い解像度と広い焦点深度とを有するレジスト像を得ることができ、かつ、スループットの向上を与える。

【0016】本発明のスルホニウム塩は、下記一般式(1)で示され、分子中のフェニル基は、オニウム塩への増感作用をもつ有機基からなる官能部位を少なくとも一つ有する。

## 【化3】

シル基などが例示できる。これらの中でも、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基がより好ましく用いられる。

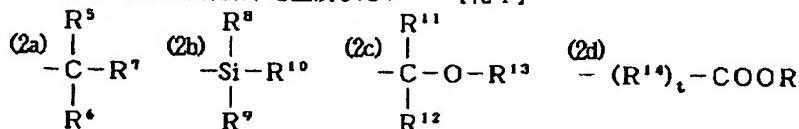
【0019】アルコキシ基としては、以下に例示するような炭素数 1~8 のものが好適である。直鎖状アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $n$ -ヘキシロキシ基などが例示できる。分岐状のアルコキシ基としては、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、tert-アミロキシ基などが例示できる。環状のアルコキシ基としては、シクロベンチロキシ基、シクロヘキシロキシ基、3-メチルシクロヘキシロキシ基などが例示できる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基がより好ましく用いられる。

【0020】アルコキシアルキル基としては、以下に例示するような炭素数 2~10 のものが好適である。直鎖状アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、2-ブロボキシエチル基、2-(tert-ブトキシ)エチル基などが例示できる。分岐状アルコキシアルキル基としては、1-エトキシエチル基、2-エトキシプロピル基、3-エトキシ-2-メチルベンチル基などが例示できる。環状のアルコキシアルキル基としては、シクロヘキシルオキシメチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基などが例示できる。これらの中でも、メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、2-ブロボキシエチル基等が好ましい。

【0021】アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブチニル基、2-メチル-3-ブテ

ニル基のような炭素数2～4のものが好適である。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基のような炭素数6～14のものが好適である。

【0022】 $OR^3$ は、酸不安定基である。ここでいう酸不安定基とは、酸の存在下で分解し得る1種以上の官能基によってフェノール性水酸基の水素原子を置換した\*



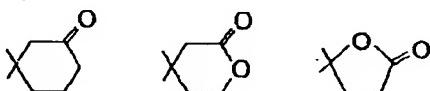
【0024】ここで、 $R^1 \sim R^{10}$ は、各々、独立に水素原子、直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、又はアリール基であり、これらの基は、鎖中に酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子やカルボニル基を含んでいてもよい。

また、 $R^1$ と $R^6$ 、 $R^8$ と $R^9$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、水素原子、直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、又はアリール基である。 $R^{13}$ は、直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、又はアリール基であり、これらの基は、鎖中に酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子やカルボニル基を含んでいてもよい。また、 $R^{14}$ は、 $R^{12}$ と結合して環を形成していてもよい。 $R^{14}$ は2価の脂肪族、脂環式又は芳香族基であり、Rは酸不安定基を示す。tは0又は1である。

【0025】 $R^1 \sim R^{11}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、上記R<sup>1</sup>と同様のものを例示することができる。R<sup>1</sup>とR<sup>6</sup>が互いに結合して形成される環としては、例えば、シクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基、あるいは以下に示す3-オキソシクロヘキシリデン基、3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、3-オキソ-2-オキサシクロベンチリデン基などの炭素数4～10の二価の基が挙げられる。

【0026】

【化5】



【0027】また、R<sup>1</sup>とR<sup>6</sup>が互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロヘキシリデン基、1-シラシクロベンチリデン基、3-オキソ-1-シラシクロベンチリデン基、4-メチル-1-シラシク

\* ものを意味し、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り、特に限定されるものではない。R<sup>1</sup>として特に好ましいものを例示すると、下記一般式(2a)、(2b)、(2c)または(2d)のようになる。

【0023】

【化4】

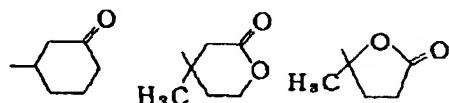
ロベンチリデン基等の炭素数3～9のものが挙げられる。更に、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>が互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキサシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロベンチリデン基、2-オキサ-4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4～10のものが挙げられる。

【0028】また、R<sup>14</sup>で示される2価の脂肪族基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチル-3-エトキシブチレン基等の炭素数1～8のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、プロピレン基がより好ましく用いられる。R<sup>14</sup>で示される2価の脂環式基としては、シクロヘキシレン基のような炭素数5～10のものが挙げられる。2価の芳香族基としては、フェニレン基、キシリレン基、トルイレン基、クメニレン基のような炭素数6～14のものが挙げられる。更に、Rで示される酸不安定基としては、例えば上記一般式(2a)、(2b)、(2c)で示される基等が挙げられる。

【0029】一般式(2a)で表わされる基としては、例えばtert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基等の炭素数4～10の第三級アルキル基の他、以下に示す3-オキソシクロヘキシリデン基、1-メチル-3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、1-メチル-3-オキソ-2-オキサシクロベンチル基などの3-オキソアルキル基が好適である。

【0030】

【化6】



【0031】一般式(2b)で表わされる基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数3～10のトリアルキルシリル基が好適である。

【0032】一般式(2c)で表わされる基としては、例えばメトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-ブロボキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-i-ブトキシエチル基、1-tert-ベントキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2'-n-ブトキシエトキシ)エチル基、1-(2'-エチルヘキシル)オキシエチル基、1-(4'-アセトキシメチルシクロヘキシルメチルオキシ)エチル基、1-(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ)エチル基、1-エトキシプロビル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロビラニル基、2-メトキシテトラヒドロビラニル基、1-エトキシ-1-メチルテトラヒドロビラニル基等の炭素数2~8のものが好適である。

【0033】一般式(2d)で表される基としては、例えばtert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリオキシカルボニル基、メトキシメトキシカルボニル基、テトラヒドロビラニルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリオキシカルボニルメチル基、メトキシメトキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロビラニルオキシカルボニルメチル基、テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基、4-tert-ブトキシカルボニルフェニル基、1-tert-ブトキシカルボニルシクロヘキシル基、4-tert-ブトキシカルボニルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0034】上記一般式(1)において、mは1~3の整数であり、nは0~3の整数であり、m+n=3を満たす。r、sは、各々0~5の整数であり、r+s≤5を満たす。好ましくはr、sは、各々0~3の整数であり、r+s≤3を満たす。Y<sup>-</sup>は、炭素数2~20の直鎖状、分枝状または環状の置換もしくは非置換のアルキルまたはアリールスルホン酸アニオンである。アルキル基としてはエチル基、プロビル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、あるいはそれらのハロゲン置換体等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アルキル置換フェニル基等が挙げられる。

【0035】具体的な置換もしくは非置換のアルキルスルホネートとしては、例えば、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、2-ニトロプロパン-1-スルホネート等が挙げられる。置換もしくは非置換のアリールスルホネートとしては、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、4-tert-ブチルベンゼンスルホネート、ベンタフルオロベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート等が好適に用いられる。

【0036】上記式(1)のスルホニウム塩を具体的に例示すると、以下の(I)~(III)が挙げられる。

(I) 置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に1個だけもつスルホニウム塩(上記式(1)においてm=1、n=2のスルホニウム塩)。

【0037】この型のオニウム塩としては、例えばp-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシ-3,5-ジtert-ブチルフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシ-3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-トリメチルシリルオキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-テトラヒドロフラニルオキシフェニル)スルホニウム；

【0038】p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-テトラヒドロビラニルオキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-メトキシメトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ベンゼンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホ

11

【0039】4-(t-ブチル)ベンゼンスルホン酸(3-(2-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウム、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸(4-(9-アントラニルエチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸(4-(9-フェナントレンイルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、カンファースルホン酸(4-(9-フェナントレンイルメトキシ)フェニル)ジ(4-メトキシフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジt-ブトキシフェニル)スルホニウム、n-ブタンスルホン酸(4-(2-フェノチアジニルメトキシ)フェニル)ジ(4-メトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタансルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、ベンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、ベンタフルオロベンゼンスルホン酸(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、1H,1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレンイルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムなどが挙げられる。

【0040】(II) 置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に2個持つスルホニウム塩(上記式(1)において $m=2$ 、 $n=1$ のスルホニウム塩)。

【0041】この型のオニウム塩としては、例えばp-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-t-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3-t-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-t-ブトキシ-3,5-ジt-ブチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-

10

20

30

40

アントラニルメトキシ) フェニル) 3-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ) フェニル) 4-トリメチルシリルオキシフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ) フェニル) 3-テトラヒドロフラニルオキシフェニルスルホニウム：

〔0042〕 p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)3-テトラヒドロビラニルオキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-(1-エトキシ)エトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)4-メトキシメトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)4-t-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)4-t-ブトキシフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)4-t-ブトキシフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸ジ(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、4-(t-ブチル)ベンゼンスルホン酸ジ(3-(2-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)4-t-ブチルフェニルスルホニウム、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸ジ(4-(9-アントラニルエチルカルボニルオキシ)フェニル)4-t-ブチルフェニルスルホニウム、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、カンファースルホン酸ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)4-メトキシフェニルスルホニウム：

ニルスルホニウム、1H、1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、などが挙げられる。

【0044】(III) 置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に3個持つスルホニウム塩(上記式

(1)において $m=3$ 、 $n=0$ の場合の他、 $R^1$ として10  
2種類のものを持つ場合などを含むスルホニウム塩)。

【0045】(IIIa) 上記式(1)において $m=3$ 、 $n=0$ の場合のものとしては、例えばp-トルエンスルホン酸トリ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリ(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、ベンゼンスルホン酸トリ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、ベンゼンスルホン酸トリ(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、4-(t-ブチル)ベンゼンスルホン酸トリ(3-(2-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)スルホニウム、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸トリ(4-(9-アントラニルエチルカルボニルオキシ)フェニル)スルホニウム、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸トリ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、カンファー-30スルホン酸トリ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸トリ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、n-ブタンスルホン酸トリ(4-(2-フェノチアジニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸トリ(4-(9-アントラニ

ルメトキシ)フェニル)スルホニウム、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸ジ(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)フェニルスルホニウム、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリ(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)スルホニウム、ベンタフルオロベンゼンスルホン酸トリ(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)スルホニウム、1H、1H-ヘプタフルオロ-1-ブタンスルホン酸トリ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、などが挙げられる。

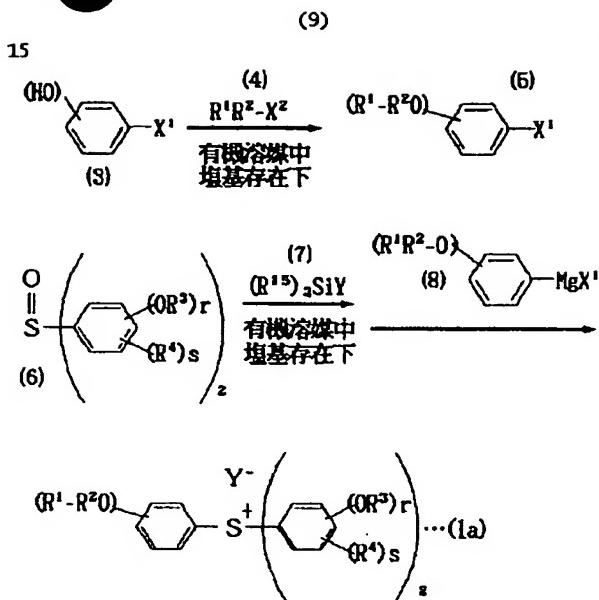
【0046】(IIIb)  $R^1$ として2種類のものを持つ場合は、例えばp-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(1-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)スルホニウム、などが挙げられる。

【0047】本発明の上記式(1)のスルホニウム塩は、以下のようない経路により合成することができる。

【0048】合成法1(置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に1個だけ持つスルホニウム塩(上記式(1)において $m=1$ 、 $n=2$ のスルホニウム塩)の合成法)；次に示す化学反応式を参照しつつ、合成法1を説明する。

【0049】

【化7】



【0050】(但し、式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $r$ 、 $s$ は、各々、上述の定義の通りであり、 $R^{15}$ は互いに同一でも異なる、上記の定義の通りであり、 $X^1$ 、 $X^2$ は臭素原子又は塩素原子であり、 $Y$ は置換アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基である。)

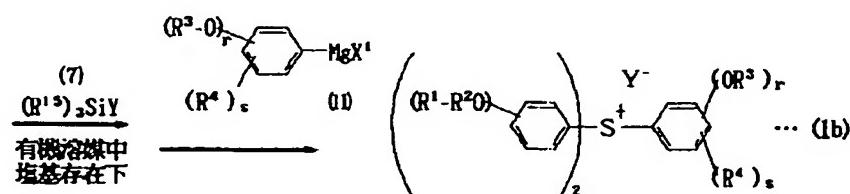
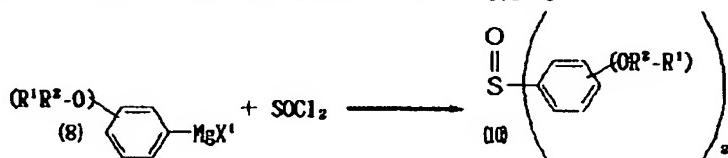
【0051】まず、ハロゲン化ヒドロキシベンゼン(3)に対し、オニウム塩への増感作用をもつ有機基からなる官能部位を含むハロゲン化合物(4)を塩基存在下で有機溶媒中で反応させる。次に、これにより得られた置換ハロベンゼン(5)を常法によりTHF中で金属マグネシウムと反応させ、一般式(8)で示される置換フェニルグリニャールとする。有機溶媒中で一般式(6)で示されるスルホキシドと、一般式(7)で示されるトリアルキシリルスルホネートとを反応させ、更に一般式(8)で示されるグリニャール試薬を加えて反応させることにより、一般式(1a)で示されるよう\*

\*な、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に1個だけ持ち、置換アルキルまたはアリールスルホネートをアニオンに有するスルホニウム塩を合成することができる。

【0052】合成法2 (置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に2個持つスルホニウム塩(上記式(1)において $m=2$ 、 $n=1$ のスルホニウム塩)の合成法)；次に示す化学反応式を参照しつつ、合成法2を説明する。

## 【0053】

## 【化8】



(但し、式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^{15}$ 、 $Y$ は、各々、上述の定義の通りである。)

【0054】まず、合成法1と同様に合成した置換フェニルグリニャール(8)と塩化チオニルを定法により反

応させて、置換フェニルスルホキシド(10)を得る。次に、これと一般式(7)で示されるトリアルキルシリルスルホネートとを反応させ、更に式(11)で示される置換フェニルグリニャール試薬を加えて反応させることにより、式(1b)で示される、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に2個持ち、置換アルキルまたはアリールスルホネートをアニオンに有するスルホニウム塩を合成することができる。

【0055】合成法3(置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むフェニル基を分子内に3個持つスルホニウム塩(上記式(1)においてm=3, n=0の場合の他、R<sup>1</sup>として2種類のものを持つ場合などを含むスルホニウム塩)の合成法)

【0056】合成法3は、合成法1及び合成法2に準じて行うことができる。この場合、ハロゲン化ヒドロキシベンゼン(3)、オニウム塩への増感作用をもつ有機基からなる官能部位を含むハロゲン化合物(4)、スルホキシド(6)、(10)、置換フェニルグリニャール試薬(8)、(11)などの原料を種々組み合わせることができる。これによって、次のa)~d)などの種々のオニウム塩を合成することができる。

【0057】a)「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基1(例えば9-アントラニルメトキシ基)を4位に、酸不安定基1'(例えばtert-ブロキシ基)を3位にもつフェニル基」と「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基2(例えば9-フェニルメトキシ基)を3位に、酸不安定基2'(1-エトキシエチル基)を4位にもつフェニル基」とを1:2

の割合で有するオニウム塩。

【0058】b) a)と同様のフェニル基を2:1の割合で有するオニウム塩。

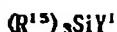
c)「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基1を4位に、酸不安定基1'を3位にもつフェニル基」と「置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基2を3位にもち、酸不安定基をもたないフェニル基」とを1:2の割合で有するオニウム塩。

d) c)と同様のフェニル基を2:1の割合で有するオニウム塩。

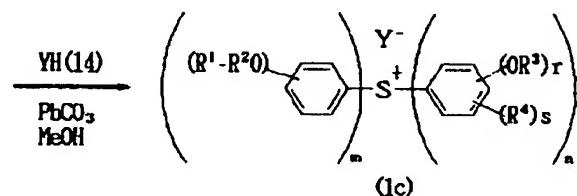
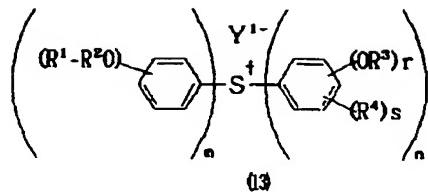
【0059】上記合成法1~3においては、置換アルキルまたはアリールスルホネートの酸強度が弱くなると、定量的なアニオンの導入が困難になる。この場合には、合成、脱水等の処理が煩雑なトリアルキルシリルスルホネート(一般式(7))の代わりに下記一般式(12)で示されるトリアルキルシリルクロリドあるいはプロミドを用い、その後にアニオンの交換を行うこともできる。この場合には、トリアルキル/アリルシリルクロリドまたはプロミドを用いて、上記合成法に準じた操作を行い、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を持ち、塩化物または臭化物イオンをアニオンに有する下記一般式(13)で示されるスルホニウム塩を合成する。この塩化物または臭化物イオンをアニオンに有するスルホニウム塩の塩化物または臭化物イオンを、メタノール中で、炭酸鉛、置換アルキルまたはアリールスルホン酸(14)と反応させることにより、塩化物または臭化物イオンを塩化鉛、臭化鉛として除くことができ、置換アルキルまたはアリールスルホネートをアニオンに有するスルホニウム塩(1C)を得ることができる。

【0060】

【化9】



(12)



(但し、式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、r、s、R<sup>15</sup>、Yは、各々、上述の定義の通りである。Y<sup>1+</sup>は塩化物または臭化物イオンである。)

【0061】このアニオン交換の処方は、「F. Marshall J. Am. Chem. Soc., 342～351, 81. (1959)」を参考にして行った。なお、従来技術であるフェノール又はアニソールと塩化チオニルの反応によるスルホニウム塩又はスルホキシド化合物の合成法では、フェノールの活性部位として、オルト位とパラ位の二つがあるため、用いる試薬によって異なる置換体（オルト置換体またはパラ置換体）が得られる可能性があり、特にメタ置換体は得ることができない。更に、この反応では、反応系中に塩化水素ガスが発生するため、酸不安定基を持つ化合物を原料に合成を行うことは困難である。これに対して、本発明の方法では、グリニャール試薬を用いていため定量的にメタ置換体のみが得られ、塩化水素ガスの代わりに塩化マグネシウム等の無機塩が生成するだけであるから、酸不安定基の分解は進行しない。

【0062】上記合成法1～3のスルホニウム塩合成反応においては、上記式(6)、(10)のスルホキシド1モルに対して上記式(7)のトリアルキルシリルクロリドまたはプロミドを1～5モル、特に2～3モルの割合で混合することが好適であり、また、上記式(6)、(10)のスルホキシドに対して上記式(8)又は上記式(11)のグリニャール試薬を1～5モル、特に2～3モルの割合で加えることが好ましい。

【0063】更に、これらの反応は、上記式(7)のトリアルキルシリルハライド中に存在する微量の酸性不純物によるtert-ブロキシ基の脱離を防ぐため、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基の存在下で、TH

20 F、塩化メチレン等の有機溶媒中で行うことが望ましい。なお、これらの反応の反応条件は特に制限されないが、0～10°Cの反応温度とすることが好ましい。上記のような反応条件で得られた塩化物あるいは臭化物イオンを持つスルホニウム塩のアニオン交換をする際には、特に制限されるものではないが、スルホニウム塩(1)1モルに対して置換アルキルまたはアリールスルホン酸(14)を1.0～1.5モル、炭酸鉛を0.5～1.5モルの割合で加え、メタノール等の有機溶媒中で0～50°Cの温度範囲内で30分～2時間反応させることが望ましい。この場合、置換アルキルまたはアリールスルホン酸(14)の割合及び反応温度等が高すぎると、酸不安定基の分解反応が進行する可能性がある。ここで、置換アルキルスルホン酸の合成は、「R. K. Crossland, et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 4217 (1971)」を参考にして行った。

#### 【0064】合成法4

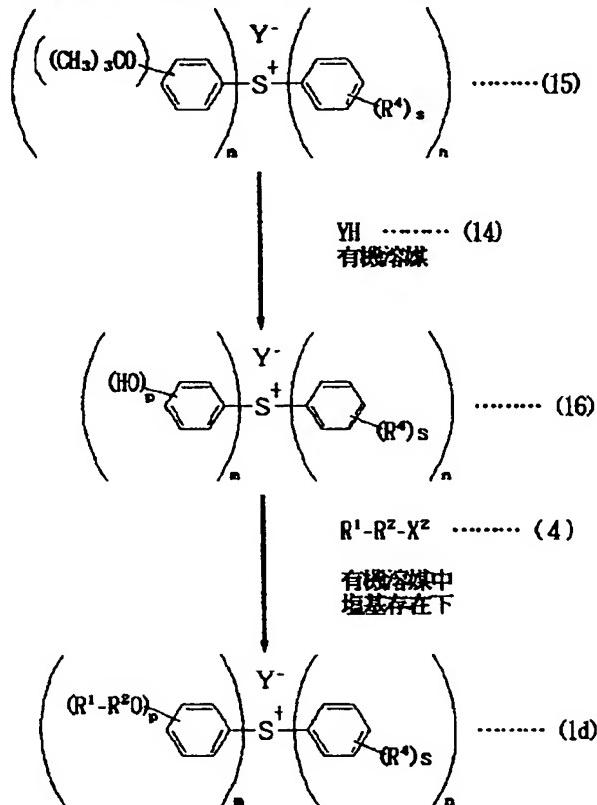
酸不安定基を含まないオニウム塩（上記式(1)においてr=0のオニウム塩）については、合成法1～3の他、以下の方法で合成することもできる。例えば、下記式(15)で示されるtert-ブロキシフェニルスルホニウム塩（他の酸不安定基で保護されたヒドロキシフェニルスルホニウム塩を用いてもよい）を出発物質とし、用いたスルホニウム塩のカウンターアニオンに対応するスルホン酸(14)を用いて脱保護を行い、ヒドロキシフェニルスルホニウム塩(16)を得る。引き続いて、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のベリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を含むハロゲン化物(4)を、

塩基の存在下で反応させることにより、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のベリレンから一個の水素原子を除いた一\*

\* 値の基を一個以上分子内にもつスルホニウム塩(1d)を合成することができる。

【0065】

【化10】



【0066】なお、式(15)で示される $p$ -tert-ブトキシフェニルスルホニウム塩としては、具体的には、トリフルオロメタンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸ビス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ベンゼンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)

40

50

ニル)スルホニウム、 $p$ -フルオロベンゼンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ベンタフルオロベンゼンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸( $m$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス( $m$ -tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス( $m$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸( $m$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸トリス( $m$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸ビス( $m$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸( $m$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸トリス( $m$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス( $m$ -tert-ブトキシフェニル)  $p$ -tert-ブトキシフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸( $m$ -tert-ブトキシフェニル)ノナフルオロブタンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、メタンスルホン酸( $p$ -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ベンゼンスルホン酸トリス( $p$ -tert-ブトキシフェニル)

トキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(m, p-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(o, p-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸(o, p-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム等を例示することができる。また、これらの化合物のtert-ブトキシ基が他の酸不安定基で置換されたスルホニウム塩も、前述の通り、式(15)の化合物と同様に用いることができる。

【0067】本発明は、更に、上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を含有する化学增幅ポジ型レジストを提供する。ここで、このレジスト材料は、二成分系(有機溶媒、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤)もしくは三成分系(有機溶剤、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、溶解制御剤)の化学增幅ポジ型レジスト材料として調製することができるが、特に三成分系の化学增幅ポジ型レジスト材料の成分として用いることが好適である。その具体的な態様は、以下の通りである。

【0068】〔イ〕(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)酸発生剤として一般式(1)で示されるスルホニウム塩、を含有することを特徴とする化学增幅ポジ型レジスト材料。

【0069】〔ロ〕(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)酸発生剤として一般式(1)で示されるスルホニウム塩、(D)上記(C)以外の酸発生剤、を含有することを特徴とする化学增幅ポジ型レジスト材料。

【0070】〔ハ〕(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)酸発生剤として一般式(1)で示されるスルホニウム塩、(D)上記(C)以外の酸発生剤、(E)酸不安定基を有する溶解制御剤、を含有することを特徴とする化学增幅ポジ型レジスト材料。

【0071】〔ニ〕上記(B)成分のアルカリ可溶性樹

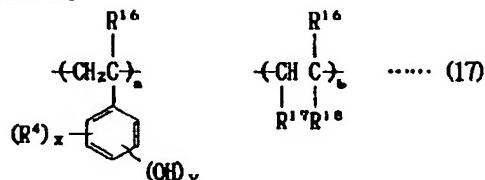
脂として、一部の水酸基の水素原子が酸不安定基で置換された重量平均分子量が3,000~100,000のポリヒドロキシステレンを用いた〔イ〕~〔ハ〕のいずれかに記載のレジスト材料。

【0072】上記〔イ〕~〔ニ〕のレジスト材料において、(A)成分の有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、n-アミルメチルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの一種を単独でまたは二種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0073】また、ベース樹脂である(B)成分の「酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂」としては、下記一般式(17)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種以上の酸不安定基により部分置換された高分子化合物が好ましい。

【0074】

【化11】



(式中、R<sup>1</sup>は前述のものと同じであり、R<sup>16</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>17</sup>は水素原子、R<sup>18</sup>は-COOZ(Zは互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、R<sup>1</sup>、または酸不安定基である)、R<sup>1</sup>、またはハログン原子もしくはシアノ基で置換されたフェニル基

25

を示す。R<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>は互いに結合して-COOOCO-となっていてもよい。xは0以上の整数であり、yは正の整数であり、x+y≤5である。a、bは正の数であり、a+b=1である。)

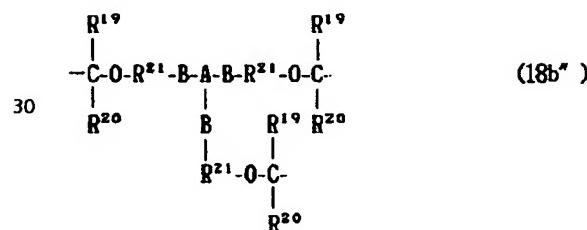
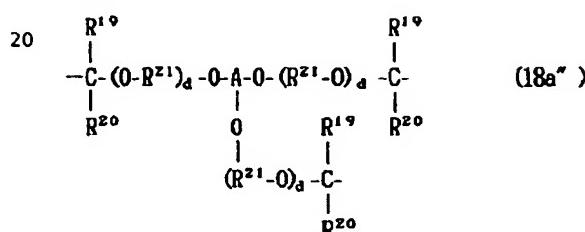
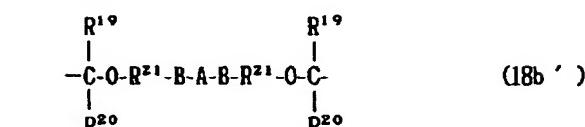
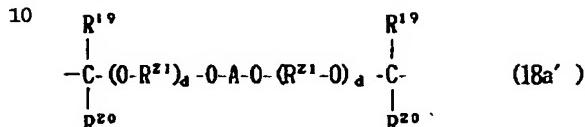
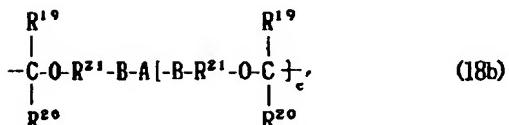
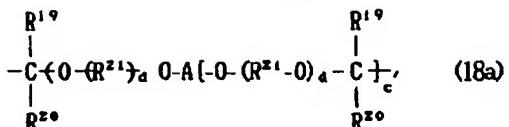
【0075】ここで、酸不安定基とは、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り、特に限定されるものではないが、特に、前述の(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)で示される基が好ましい。これらの酸不安定基は、単独であっても複数の組み合せであってもよい。

【0076】また、この高分子化合物は、残りのフェノール性水酸基及び/またはカルボキシル基の一部の水素原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(18a)または(18b)で示されるC-O-C基を有する架橋基によって分子内及び/又は分子間で架橋されていてもよい。ここで、架橋基は、フェノール性水酸基やカルボキシル基の水素原子を置換することにより分子内及び/または分子間での架橋を形成し、かつ、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離する二価以上の基である限り、特に限定されるものではないが、特に、以下の一般式(18a)または(18b)で示す基が好ましい。架橋基は、下記式(18a)、(18b)のc'の値から明らかなように、2価に限られず、3~8価の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式(18a')、(18b')、3価の架橋基としては、下記式(18a'')、(18b'')で示されるものが挙げられる。

【0077】

【化12】

26



(式中、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。または、R<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>は炭素数1~8の直鎖状または分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>z1</sup>は炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基、dは0または1~10の整数である。Aは、c価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、またはフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-または-NHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の整数である。)

50 【0078】架橋が行われていない場合、上記酸不安定

基の導入量は、式(17)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超える80モル%以下の割合であることが好ましい。架橋が行われている場合、上記酸不安定基と架橋基との合計量は、式(17)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超える80モル%以下の割合であることが好ましい。架橋により得られた高分子化合物の重量平均分子量は3,000~500,000であることが好ましく、3,000に満たないと製膜性、解像性に劣る場合があり、500,000を越えると解像性に劣る場合がある。

【0079】本発明では、(C)成分として上記一般式(1)のスルホニウム塩を配合するものであるが、必要により上記一般式(1)のスルホニウム塩で酸不安定基、またはアルキル/アリールスルホネートの種類が異なるものも複合して使用しても差し支えない。さらに、必要により、上記一般式(1)のスルホニウム塩以外に(D)成分として他の酸発生剤も配合することができる。(D)成分の酸発生剤としては、公知のものを使用し得る。好ましく用いられるものとしては、例えば下記一般式(19)

【0080】

【化13】

$(R^{24})_r MY \dots (19)$

(ただし、式中、 $R^{24}$ は、同種又は異種の芳香族炭化水素基又はアルキル基である。該芳香族炭化水素基としては、置換、非置換のいずれでもよく、例えば、フェニル基、tert-ブトキシフェニル基、tert-ブチルフェニル基、tert-ブトキカルボニルオキシフェニル基、tert-ブトキカルボニルメトキシフェニル基、tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニル基、テトラヒドロフラニルオキシフェニル基、1-エトキシエトキシフェニル基、1-ブロボキシエトキシフェニル基、1-tert-ブトキシエトキシフェニル基などが挙げられる。該アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基などが挙げられる。 $M$ は、スルホニウム又はヨードニウムであり、 $Y$ は、p-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ブタンスルホネート又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホネートである。 $r$ は、2又は3である。)で示される化合物である。

【0081】このような化合物として、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスル

ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタансルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-isoo-ブロビルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体；

【0082】ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブロビルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-ブロビルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体；ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体；p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体；1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体；

【0083】フタルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イルートシ

レート、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

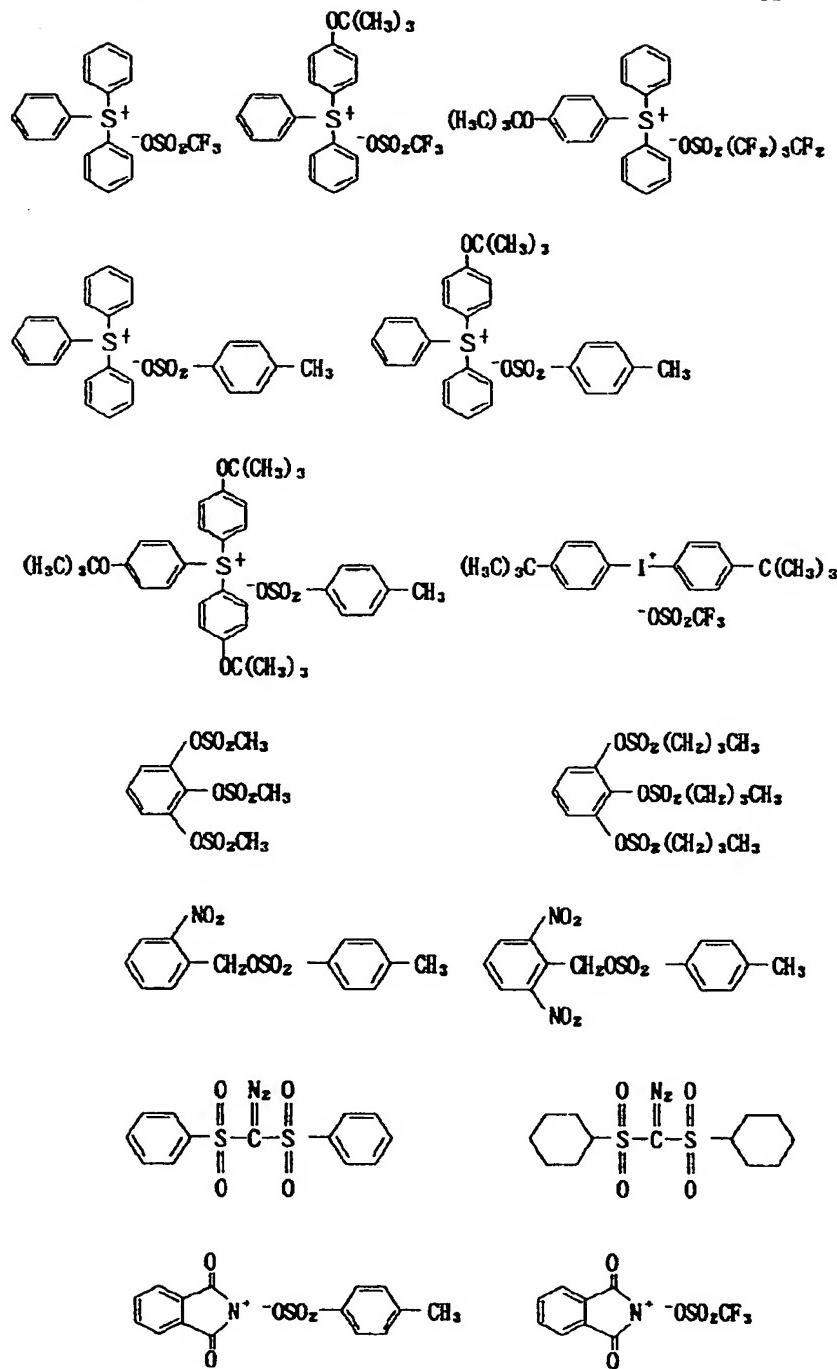
【0084】中でも、トリフルオロメタンスルホン酸トリフォニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムなどのオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス

(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾメタン誘導体が特に好適に用いられる。

【0085】なお、上記酸発生剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことができる。具体的には下記化合物が好ましく用いられる。

【0086】

【化14】

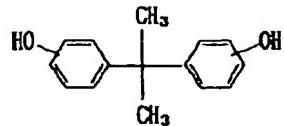


〔0087〕更に、(E)成分の溶解制御剤としては、重量平均分子量が100～10,000でかつ分子内に二つ以上のフェノール性および／またはカルボン酸性水酸基を有する化合物の該フェノール性および／またはカルボン酸性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体に

平均して10~100%の割合で置換した化合物を配合したものが好ましい。このような二つ以上のフェノールおよび/またはカルボン酸性水酸基を有する化合物は、低分子量のモノマーまたはポリマーの何れであっても良く、具体的には下記一般式で示されるものが挙げられ

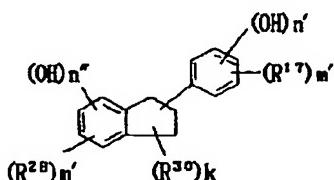
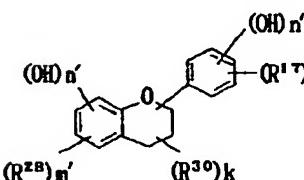
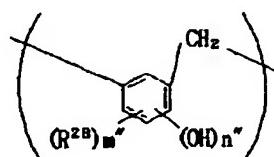
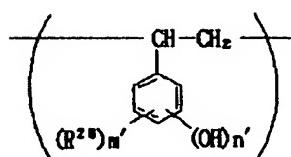
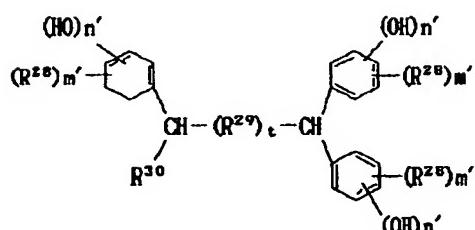
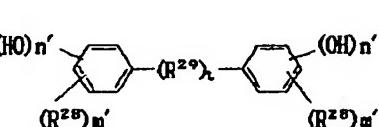
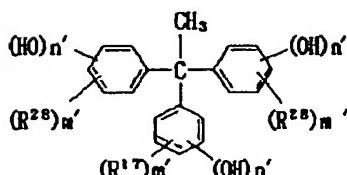
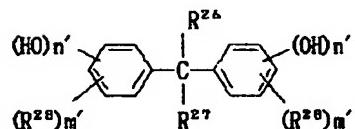
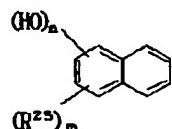
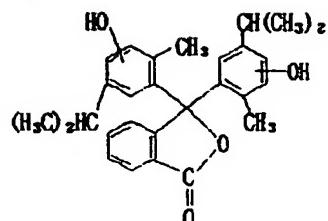
る。

【0088】



\*【化15】

\*



【0089】(但し、式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は、各々、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ は、各々、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、または、 $-(R^{21})_t-COOH$ であり、 $R^{29}$ は、各々、炭素数1～10のアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又

は硫黄原子であり、 $R^{30}$ は炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基、水素原子、又は各々水酸基で置換されたフェニル基またはナフチル基であり、 $R^{31}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 $k$ は0～3の整数であり、 $t$ は0又は1である。 $m$ 、 $n$ 、 $m'$ 、 $n'$ 、 $m''$ 、 $n''$ はそれぞれ $m+n=8$ 、 $m'+n'=5$ 、 $m''+n''=4$ を満足し、か

つ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。)

【0090】(E)成分の溶解制御剤における酸不安定基とは、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り、特に限定されるものではないが、特に、前述の(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)で示される基が好ましい。これらの酸不安定基は、単独であっても複数の組み合せであってよい。本発明の二成分系化学增幅型レジスト材料は、

(A)成分の有機溶剤を150~700部(重量部を表す。以下同様。)、特に250~500部、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂を70~90部、特に75~85部の割合で配合することが好ましく、三成分系化学增幅ボジ型レジスト材料においては、上記成分に加えて、酸不安定基を有する(E)成分の溶解制御剤を5~40部、特に10~25部配合することが好ましい。

【0091】(C)成分としての上記一般式(1)のスルホニウム塩の配合量は、0.1~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.1部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を越えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。また、必要により上記式(1)のスルホニウム塩以外に(D)成分として他の酸発生剤を配合する場合は、(D)成分の酸発生剤の配合を0.1~15部、特に0.5~8部の範囲とすることが好適である。

【0092】上記レジスト材料には、PED安定性のためのカルボン酸誘導体、窒素含有化合物、塗布性向上させるための界面活性剤、基板からの乱反射を少なくするための吸光性材料などの添加剤を添加することができる。ここで、カルボン酸誘導体としては、例えば、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2,5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1,2-フェニレン二酢酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,4-フェニレンジプロパン酸、安息香酸、4-(4-(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酪酸、3,4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等があげられる。本発明のレジスト材料におけるカルボン酸誘導体の配合量は、0.1~15部、特に1~10部とすることが好ましい。

【0093】窒素含有化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有

する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0094】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-ブロピルアミン、iso-ブロピルアミン、n-ブチルアミン、iso-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロベンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペントミン等が例示される。第2級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン、ジ-isoo-ブロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-isoo-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジベンチルアミン、ジシクロベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペントミン等が例示される。

【0095】第3級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブロピルアミン、トリ-isoo-ブロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-isoo-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリベンチルアミン、トリシクロベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペントミン等が例示される。

【0096】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0097】芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-ブロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、

ビロール誘導体（例えばビロール、2H-ビロール、1-メチルビロール、2, 4-ジメチルビロール、2, 5-ジメチルビロール、N-メチルビロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）：

【0098】イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロビルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ビリドン、4-ビロリジニビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロビル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ビリダシン誘導体、ビリミジン誘導体、ビラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、ブテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体、1, 8-ジアザビシクロウンデセンなどが例示される。

【0099】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノビラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）などが例示される。

【0100】スルホニル基を有する含窒素化合物としては、例えば、3-ビリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ビリジニウムなどが例示される。ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する

含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、例えば、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパンオールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-ブロバノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ビロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ビロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-ブロバンジオール、3-ビロリジノ-1, 2-ブロバンジオール、3-クイヌクリジノール、3-トロバノール、1-メチル-2-ビロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチニアミドなどが例示される。

【0101】アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。特にトリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-メチルビロリドン、ビリジン、キノリン、ニコチン酸、トリエタノールアミン、ビペリジンエタノール、N, N-ジメチルアセトアミド、サクシンイミド等が好ましい。

【0102】なお、上記窒素含有化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では特に、1, 8-ジアザビシクロウンデセン、トリエタノールアミン、キノリン、ビペリジンエタノール、トリプチルアミンが好ましく用いられる。本発明のレジスト材料における窒素含有化合物の配合量は、0.05~4部、特に0.1~1部とすることが好ましい。

【0103】また、界面活性剤としては、バーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、バーフルオロアミンオキサイド、バーフルオロアルキルEO付加物などが挙げられる。更に、吸光性材料としては、ジアリールスルホキシド、ジアリールスルホン、9, 10-ジメチルアントラゼン、9-フルオレノン、9-アントラゼンカルボン酸、9-アントラゼンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラゼンカルボン酸テトラヒドロビラニル等が挙げられる。上記レジスト材料の使用方法、光使用方法などは公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができるが、特に上記レジスト材料は254~193nmの遠紫外光及び電

子線による微細バターニングに最適である。

【0104】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部は、いずれも重量部である。

【0105】合成例1a

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

9-クロロメチルアントラセン 45. 3 g (0. 20 mol) 10  
o 1)、4-クロロフェノール 25. 7 g (0. 20 mol)、DMF 200 g を四つ口フラスコに仕込んで溶解させ、炭酸カリウム 41. 5 g (0. 30 mol) を加えて、80°Cで4時間反応させた。反応液を室温まで放冷し、水 300 g と酢酸エチル 300 g を加えて分液し、有機層を水 200 g によりさらに2度水洗してから溶媒を減圧留去して油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して 4-(9-アントラニルメトキシ)クロロベンゼン 4. 13 g (0. 17 mol) を得た。これと金属マグネシウム 4. 1 g (0. 17 mol)、THF 40 g を用いて常法にてグリニャール試薬を調製した。

【0106】次に、ジフェニルスルホキシド 13. 8 g (0. 068 mol.) を THF 52 g に溶解させ、氷水浴にて冷却した。これにトリエチルアミン 6. 88 g (0. 068 mol.) を加え、トリメチルシリルクロリド 18. 4 g (0. 17 mol.) を 10°Cを越えないようにコントロールしながら滴下し、反応温度を 0~10°Cとして反応の熟成を行った。この溶液に、先ほど調整したグリニャール試薬を 10°Cを越えないようにコントロールしながら滴下した。更に、反応温度を 0~10°Cとして反応の熟成を 30 分間行った。

【0107】反応液に 20% 塩化アンモニウム水溶液 300 g を加えて反応の停止と分液を行った後、有機層にクロロホルム 500 g を加えた。有機層を水 200 g を用いて2回水洗した後、溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル：抽出液、クロロホルム-メタノール)にかけたところ、収量 14. 4 g (0. 029 mol)、収率 42%、純度 99% の塩化(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが単離された。この塩化(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム 14. 4 g (0. 029 mol) をメタノール 150 g に溶解し、炭酸鉛 5. 6 g (0. 021 mol.)、p-トルエンスルホン酸 3. 6 g (0. 022 mol.) を加えて 50°Cに加温した。

【0108】放冷後、沈澱を濾過し溶媒を減圧留去した。得られた残渣にクロロホルム 100 g を加えて水 100 g で水洗した後、再び溶媒層を減圧留去し、純度 95%

7% の p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムを収量 8. 2 g (0. 019 mol)、収率 28% (二段階) で得た。

【0109】合成例1b

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

p-トルエンスルホン酸(4-t-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム 20. 3 g (0. 04 mol) 1)、p-トルエンスルホン酸一水和物 0. 76 g (0. 004 mol) をメタノール 150 g に溶解し、5時間環流させた。反応液を放冷後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をジエチルエーテル 30 g で4回洗浄し、再び減圧留去したところ p-トルエンスルホン酸(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが吸湿性のあるガラス状個体として得られた。収量 17. 2 g (0. 038 mol)、収率 95. 6% であった。

【0110】得られた p-トルエンスルホン酸(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのうち 9. 01 g (0. 02 mol) と、9-クロロメチルアントラセン 4. 53 g (0. 02 mol)、DMF 22 g を四つ口フラスコに仕込んで溶解させ、炭酸カリウム 4. 15 g (0. 03 mol) を加えて、80°Cで2時間反応させた。反応液を室温まで放冷し、沈澱物を濾過した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣を塩化メチレン 205 g に溶解し、水 150 g により2度水洗してから再び溶媒を留去して油状物を得た。

【0111】これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、ジエチルエーテルにより結晶化させ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム 10. 2 g (0. 016 mol) を得た。収率は 76. 2% (二段階) であった。得られた p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの核磁気共鳴スペクトル (NMR)、赤外スペクトル (IR)、元素分析値及び紫外吸収スペクトル (UV) の結果を以下に示す。

【0112】

1H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, σ, ppm)

- (a) 2. 20 一重項 3H:
- (b) 5. 94 二重項 2H:
- (c) 7. 02 二重項 2H:
- (d) 7. 29 二重項 2H:
- (e) 7. 35~7. 74 多重項 14H:
- (f) 7. 80~7. 88 多重項 4H:
- (g) 8. 00 二重項 2H:
- (h) 8. 14 二重項 2H:
- (i) 8. 50 一重項 1H:

【0113】IR: (cm<sup>-1</sup>) 3084, 3056, 2918, 2918, 1623, 1587, 1525,

1493、1473、1446、1413、1382、  
1307、1255、1201、1119、1066、  
1034、1012、978、893、876、81  
6、737、679、600、569、528、49  
8、465. ;

元素分析値: (%) C 40 H 32 O 4 S 2 :

理論値 C : 75. 0 H : 5. 0 :

分析値 C : 74. 9 H : 5. 0

#### 【0114】合成例2

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-t-ブトキシ)フェニルスルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが純度99%、収率30%で得られた。得られたp-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)、元素分析値及び紫外吸収スペクトル(UV)の結果を以下に示す。

#### 【0115】

- (a) 1. 42 一重項 18H;
- (b) 2. 20 一重項 3H;
- (c) 5. 94 二重項 2H;
- (d) 7. 02 二重項 2H;
- (e) 7. 29 二重項 2H;
- (f) 7. 35~7. 74 多重項 12H;
- (g) 7. 80~7. 88 多重項 4H;
- (h) 8. 00 二重項 2H;
- (i) 8. 14 二重項 2H;
- (j) 8. 50 一重項 1H;

元素分析値: (%) C 48 H 48 O 6 S 2 :

理論値 C : 73. 4 H : 6. 2 :

分析値 C : 73. 1 H : 6. 0

#### 【0116】合成例3

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルスルホキシドの代わりにビス(3-t-ブトキシ)フェニルスルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(3-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

#### 【0117】合成例4

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3, 4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムの合成

#### ニル)スルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルスルホキシドの代わりにビス(3, 4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3, 4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

#### 【0118】合成例5

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率32%で得られた。得られたp-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)、元素分析値及び紫外吸収スペクトル(UV)の結果を以下に示す。

#### 【0119】合成例6

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率38%で得られた。

#### 【0120】合成例7

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率22%で得られた。

#### 【0121】合成例8

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-エト-1-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムの合成

合成例1aにおいて、ジフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-t-エト-1-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホキシドを用いた他は、合成例1aと同様にして反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-

-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率41%で得られた。

【0122】合成例9～16

合成例1a、合成例2～6のグリニャール試薬の代わりに9-フェナントレニルメトキシフェニルグリニャールを用いる以外は、合成例1a、合成例2～6と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネートが以下のように得られた。

【0123】合成例9

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

【0124】合成例10

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率31%で得られた。

【0125】合成例11

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率34%で得られた。

【0126】合成例12

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率39%で得られた。

【0127】合成例13

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率32%で得られた。

【0128】合成例14

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率32%で得られた。

【0129】合成例15

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率26%で得られた。

【0130】合成例16

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

【0131】合成例17～24

合成例1a、合成例2～8のグリニャール試薬の代わりに2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニルグリニャールを用いる以外は合成例1a、合成例2～6と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネート

が以下のように得られた。

【0132】合成例17

p-トルエンスルホン酸(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率28%で得られた。

【0133】合成例18

p-トルエンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0134】合成例19

p-トルエンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0135】合成例20

p-トルエンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0136】合成例21

p-トルエンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

【0137】合成例22

p-トルエンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0138】合成例23

p-トルエンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率25%で得られた。

【0139】合成例24

p-トルエンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率29%で得られた。

【0140】合成例25～32

合成例1a、合成例2～6のグリニャール試薬の代わりに2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニルグリニャールを用いる以外は、合成例1a、合成例2～6と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネートが以下のように得られた。

【0141】合成例25

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率29%で得られた。

【0142】合成例26

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率32%で得られた。

【0143】合成例27

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0144】合成例28

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率33%で得られた。

【0145】合成例29

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率32%で得られた。

【0146】合成例30

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

【0147】合成例31

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率32%で得られた。

【0148】合成例32

p-トルエンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0149】合成例33

p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

4つ口フラスコ内で氷冷した塩化チオニル9m1(0.12mol)を攪拌しつつ、9-アントラニル酢酸4.02g(0.017mol)を加え、さらに攪拌しつつDMF一滴を加えると反応が始まった。反応温度を室温として30分攪拌を続け、得られた黒褐色の均一溶液から減圧下で溶媒を溜去して3.6g(0.014mol)の塩化9-アントラニルアシルを得た。次に、合成例1bと同様にして得たp-トルエンスルホン酸(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホニウム7.66g(0.017mol)とジクロロメタン23g及びビリジン4.03g(0.051mol)を四つ口フラス

コに仕込み、溶解させた後、冷却した。これを0°Cに保ちつつ、前述の塩化9-アントラニルアシル3.6gをジクロロメタン20gに溶解したものを滴下した。一時間後、水64.1gを投入し、有機層をジクロロメタン20.3gで抽出し減圧蒸留した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、p-トルエンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム1.2g(0.0018mol)を得た。純度は98%で、収率は10%であった。

【0150】合成例34

p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

合成例17の9-アントラニル酢酸のかわりに9-フェナントレニル酢酸を用いる他は、合成例17と同様に反応を行ったところ、p-トルエンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが純度98%、収率11%で得られた。

【0151】合成例35~68

合成例1a、合成例2~18のp-トルエンスルホン酸の代わりにトリフルオロメタンスルホン酸を用いる以外は合成例1a、合成例2~18と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネートが以下のように得られた。

【0152】合成例35

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0153】合成例36

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率39%で得られた。

【0154】合成例37

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

【0155】合成例38

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0156】合成例39

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率37%で得られた。

【0157】合成例40

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度97%、収率37%で得られた。

【0158】合成例41

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率25%で得られた。

【0159】合成例42

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率26%で得られた。

【0160】合成例43

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

【0161】合成例44

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0162】合成例45

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

【0163】合成例46

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率24%で得られた。

【0164】合成例47

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率31%で得られた。

【0165】合成例48

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0166】合成例49

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率28%で得られた。

【0167】合成例50

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率34%で得られた。

【0168】合成例51

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率28%で得られた。

【0169】合成例52

10 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0170】合成例53

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0171】合成例54

20 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(tert-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

【0172】合成例55

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

【0173】合成例56

30 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシエトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

【0174】合成例57

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率33%で得られた。

【0175】合成例58

40 トリフルオロメタンスルホン酸(2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

【0176】合成例59

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率29%で得られた。

【0177】合成例60

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-tert-ブト

キシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率32%で得られた。

**【0178】合成例61**

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

**【0179】合成例62**

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率33%で得られた。

**【0180】合成例63**

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率32%で得られた。

**【0181】合成例64**

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

**【0182】合成例65**

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

**【0183】合成例66**

トリフルオロメタンスルホン酸(2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

**【0184】合成例67**

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率13%で得られた。

**【0185】合成例68**

トリフルオロメタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度99%、収率9%で得られた。

**【0186】合成例69～102**

合成例1a、合成例2～18のp-トルエンスルホン酸の代わりにノナフルオロブタンスルホン酸を用いる以外は合成例1a、合成例2～18と同様にして反応を行ったところ、対応するスルホネートが以下のように得られた。

**【0187】合成例69**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

**【0188】合成例70**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率39%で得られた。

**【0189】合成例71**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

**【0190】合成例72**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

**【0191】合成例73**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率37%で得られた。

**【0192】合成例74**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度97%、収率37%で得られた。

**【0193】合成例75**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率25%で得られた。

**【0194】合成例76**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率26%で得られた。

**【0195】合成例77**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

**【0196】合成例78**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られた。

**【0197】合成例79**

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率29%で得られた。

51

ノナフルオロブタンスルホン酸（4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率24%で得られた。

## 【0199】合成例81

ノナフルオロブタンスルホン酸（4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率31%で得られた。

## 【0200】合成例82

ノナフルオロブタンスルホン酸（4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

## 【0201】合成例83

ノナフルオロブタンスルホン酸（4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロビラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率28%で得られた。

## 【0202】合成例84

ノナフルオロブタンスルホン酸（4-(9-フェナントレニルメトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率34%で得られた。

## 【0203】合成例85

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率28%で得られた。

## 【0204】合成例86

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

## 【0205】合成例87

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

## 【0206】合成例88

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率36%で得られる。

## 【0207】合成例89

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率30%で得られた。

## 【0208】合成例90

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-

52

ル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率30%で得られた。

## 【0209】合成例91

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-テトラヒドロビラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率31%で得られた。

## 【0210】合成例92

10 ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(1-アントラニル-1-エトキシ)フェニル)ジ(4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率34%で得られた。

## 【0211】合成例93

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度98%、収率29%で得られた。

## 【0212】合成例94

20 ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率32%で得られた。

## 【0213】合成例95

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3-t-ブトキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

## 【0214】合成例96

30 ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(3,4-ジ(t-ブトキシ)フェニル)スルホニウムが、純度98%、収率33%で得られた。

## 【0215】合成例97

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率32%で得られた。

## 【0216】合成例98

40 ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-(1-エトキシ)エトキシフェニル)スルホニウムが、純度98%、収率35%で得られた。

## 【0217】合成例99

ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-テトラヒドロビラニルオキシフェニル)スルホニウムが、純度99%、収率31%で得られた。

## 【0218】合成例100

50 ノナフルオロブタンスルホン酸（2-(9-フェナントレニル)エトキシメトキシフェニル)ジ(4-tert-

-ブトキシカルボニルメトキシフェニル) スルホニウム  
が、純度9.8%、収率3.5%で得られた。

## 【0219】合成例101

ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-アントラニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度9.8%、収率1.3%で得られた。

## 【0220】合成例102

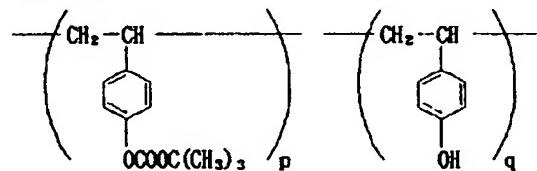
ノナフルオロブタンスルホン酸(4-(9-フェナントレニルメチルカルボニルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウムが、純度9.9%、収率9%で得られた。 10

## 【0221】実施例1~20、比較例1~7

表1及び表2に示すように下記式(Polymer. 1)～  
(Polymer. 5)で示される、水酸基の水素原子を部分的に保護・架橋したポリヒドロキシスチレンと、下記式(PAG. 1)～(PAG. 6)で示されるオニウム塩または(PAG. 7)～(PAG. 8)で示されるジアゾメタンから選ばれる酸発生剤と、下記式(DRI. 1)で示される2,2-ビス(4-tert-ブトキカルボニルオキシフェニル)プロパンの溶解制御剤を溶剤に溶解し、表1及び表2に示す各種組成のレジスト組成物を調製した。 20

## 【0222】

## 【化16】

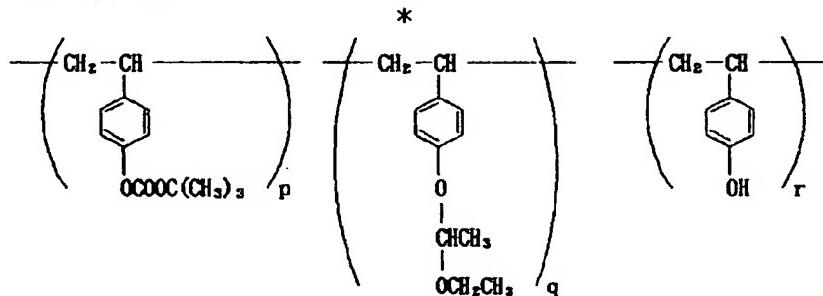


Polymer. 1

30

$$p/(p+q)=0.20$$

重量平均分子量15000



Polymer. 3

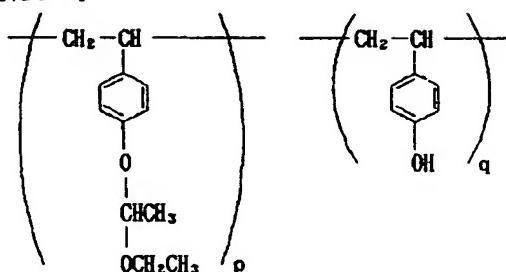
$$p/(p+q+r)=0.15$$

$$q/(p+q+r)=0.13$$

重量平均分子量10000

## \* 【0223】

## 【化17】



Polymer. 2

$$p/(p+q)=0.25$$

重量平均分子量10000

## 【0224】

## 【化18】

[0225]

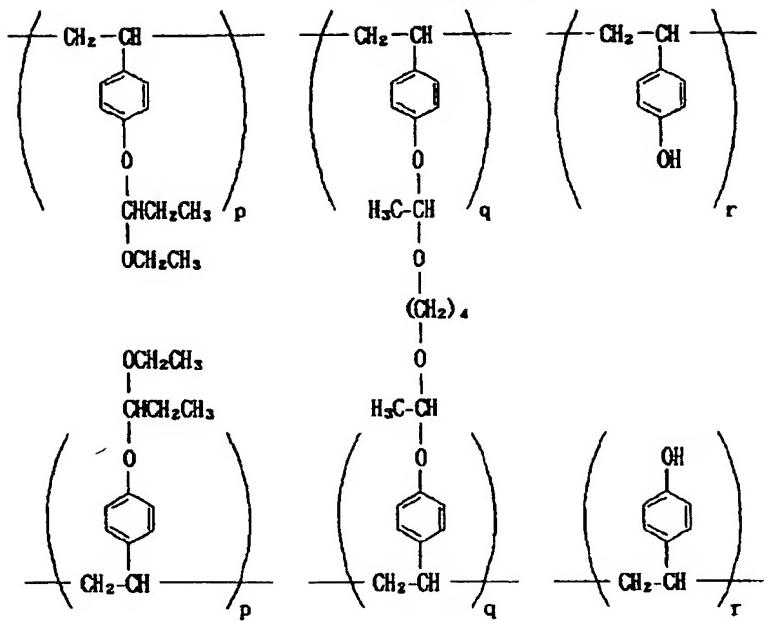
55

(29)

\* \* [化19]

特開平10-330353

56



Polym. 4

$$p/(p+q+r) = 0.25$$

$$q/(p+q+r) = 0.04$$

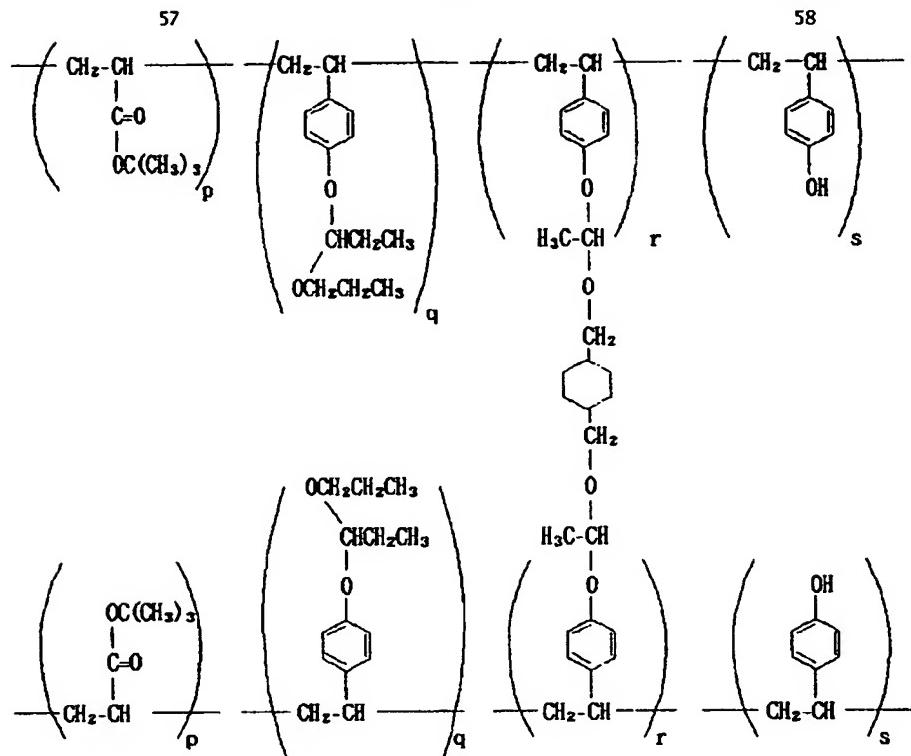
重量平均分子量26000

[0226]

[化20]

特開平10-330353

58



Polym. 5

$$p/(p+q+r+s) = 0.12$$

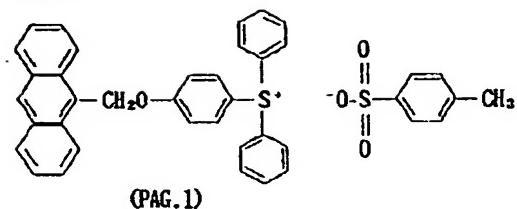
$$q/(p+q+r+s) = 0.12$$

$$r/(p+q+r+s) = 0.04$$

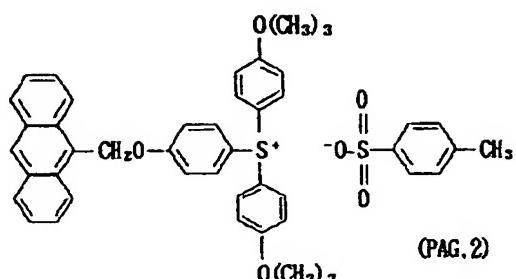
重量平均分子量28000

[0227]

[化21]



40



[0228]

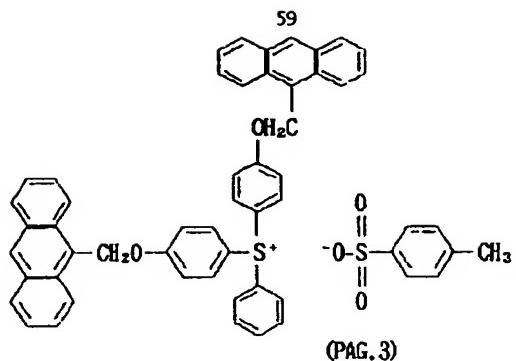
[化22]

[0229]

[化23]

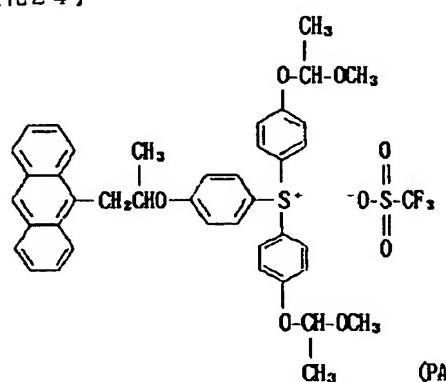
(31)

\* [0231]  
〔化25〕

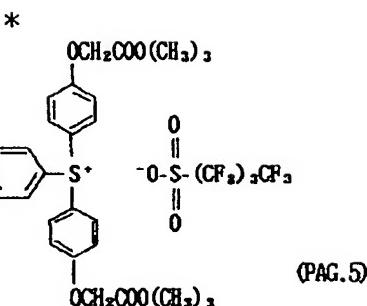


10

[0230]  
〔化24〕

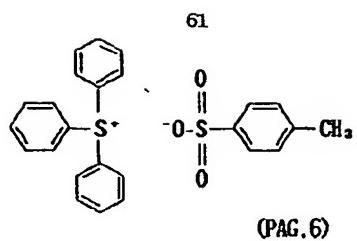


20

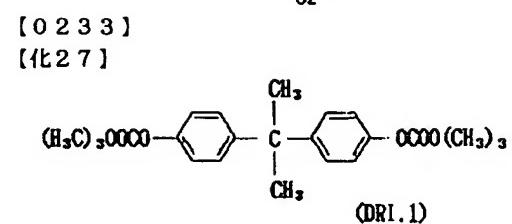


[0232]  
〔化26〕

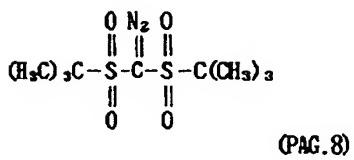
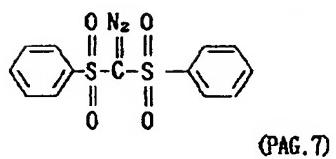
(32)



特開平10-330353  
62



10 [0234]  
[表1]



( ) : 組成比、単位: 重量部

実施例	レジスト材料					感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	バターン形状	
	アルカリ可溶性樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	溶媒	窒素含有塩基性化合物				
1	Polym.1(80)	PAG.1(3)	-	EL/BA (500)	a 0.12	d 0.12	29	0.20	矩形
2	Polym.2(80)	PAG.1(2)	-	EL/BA (500)	b 0.48	c 0.15	80	0.20	矩形
3	Polym.3(80)	PAG.2(2)	-	EL/BA (500)	a 0.12	b 0.08	22	0.22	矩形
4	Polym.3(80)	PAG.3(1)	-	EL/BA (500)	a 0.08	c 0.08	16	0.22	矩形
5	Polym.4(80)	PAG.1(2) PAG.6(2)	-	EL/BA (500)	a 0.12	e 0.09	9	0.22	矩形
6	Polym.4(80)	PAG.1(2) PAG.7(4)	-	EL/BA (500)	a 0.40	b 0.19	75	0.20	矩形
7	Polym.1(40) Polym.4(40)	PAG.1(2)	-	EL/BA (500)	c 0.08	d 0.08	26	0.22	矩形
8	Polym.4(80)	PAG.4(2)	-	EL/BA (500)	a 0.25	d 0.05	30	0.20	矩形
9	Polym.4(80)	PAG.5(2) PAG.8(2)	-	EL/BA (500)	a 0.25	e 0.51	37	0.20	矩形
10	Polym.4(80)	PAG.2(5)	-	EL/BA (500)	c 0.32	d 0.21	34	0.22	矩形
11	Polym.5(80)	PAG.3(4)	-	EL/BA (500)	c 0.12	b 0.10	13	0.22	矩形
12	Polym.4(80)	PAG.1(5)	D R I . 1 (15)	EL/BA (500)	c 0.10	d 0.12	9	0.22	矩形
13	Polym.3(30) Polym.4(50)	PAG.3(4)	D R I . 1 (15)	EL/BA (500)	d 0.08	e 0.15	10	0.20	矩形
14	Polym.4(80)	PAG.5(5)	-	EL/BA (500)	c 0.12	e 0.09	10	0.20	矩形
15	Polym.5(80)	PAG.1(1) PAG.4(1)	-	EL/BA (500)	a 0.15	d 0.12	24	0.22	矩形
16	Polym.4(80)	PAG.1(5)	-	EL/BA (500)	b 0.12	e 0.12	17	0.22	矩形
17	Polym.4(80)	PAG.2(5)	D R I . 1 (15)	EL/BA (500)	c 0.08	d 0.15	11	0.2	矩形
18	Polym.1(80)	PAG.2(3) PAG.5(2)	D R I . 1 (15)	E I P A (500)	b 0.12	c 0.10	17	0.20	矩形
19	Polym.3(30) Polym.4(50)	PAG.2(5)	-	PGMEA (450)	a 0.35	e 0.21	68	0.20	矩形
20	Polym.4(80)	PAG.3(3) PAG.5(2)	D R I . 1 (15)	PGMEA (450)	c 0.12	d 0.08	16	0.22	矩形

EL/BA : 乳酸エチル (85 wt%) と酢酸ブチル (15 wt%) の混合溶液； PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート； EIP A : 1-エトキシ-2-プロパノール； \*窒素含有塩基性化合物 : a : トリエタノールアミン； b : 1,

8-ジアザビシクロウンデセン； c : 1-ビペリジンエタノール； d : キノリン； e : トリイソブチルアミン  
【0235】  
【表2】

( ) ; 組成比 単位:重量部

比較例	レジスト材料					感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	パターン形状
	アルカリ可溶性樹脂	酸発生剤	溶解抑制剤	溶媒	窒素含有塩基性化合物			
1 Polym.4(80)	PAG.6(4)	—	EL/BA (500)	—	—	7	0.24	丸い
2 Polym.1(40) Polym.3(40)	PAG.6(1) PAG.7(4)	—	EL/BA (500)	a 0.12	d 0.08	25	0.30	丸い
3 Polym.4(80)	PAG.7(5)	—	EL/BA (500)	b 0.19	d 0.12	35	0.28	順テーパー
4 Polym.4(80)	PAG.6(2) PAG.8(2)	—	EL/BA (500)	a 0.12	b 0.08	25	0.28	丸い
5 Polym.1(40) Polym.3(40)	PAG.6(4)	DRI.1(15)	EL/BA (500)	c 0.19	d 0.12	55	0.30	矩形
6 Polym.4(80)	PAG.7(2) PAG.8(5)	DRI.1(10)	PGMEA (450)	a 0.12	e 0.09	35	0.28	丸い
7 Polym.4(80)	PAG.6(1) PAG.8(4)	DRI.1(10)	E I P A (450)	c 0.30	d 0.15	85	0.30	順テーパー

EL/BA : 乳酸エチル (85 wt%) と酢酸ブチル (15 wt%) の混合溶液； PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート； E I P A : 1-エトキシ-2-プロパノール

【0236】得られたレジスト組成物を0.2 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した後、このレジスト液をシリコーンウェハー上へスピニングし、0.7 μmの厚さに塗布した。次いで、このシリコンウェハーを100°Cのホットプレートで90秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR2005EX NA=0.5）を用いて露光し、90°Cで90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1、表2に示す。

【0237】レジストパターン評価方法：まず、感度(E th)を求めた。次に、0.30 μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量(感度: E op)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評\*

\* 価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。なお、実施例には、PED安定性のための窒素含有化合物を添加剤として加えた。以上の結果を表1、表2に示す。

## 【0238】

【発明の効果】本発明にかかる上記式(1)のスルホニウム塩は、置換または非置換のアントラセン、置換または非置換のフェナントレン、置換または非置換のフェノチアジン、または、置換または非置換のペリレンから一個の水素原子を除いた一価の基を分子内に持つために、大きな酸発生能をもつ。従って、本発明の上記式(1)のスルホニウム塩を酸発生剤として含有するとともに多量の塩基性化合物を含有するレジスト材料は、遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線、特にKrFエキシマレーザーに対して、量産に耐えうる十分な感度を持つと同時に高解像度な化学增幅ポジ型レジスト材料であり、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成でき、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>6</sup> 識別記号  
 C 07 F 7/18  
 G 03 F 7/004 503  
 H 01 L 21/027

F I  
 C 07 F 7/18 Q  
 G 03 F 7/004 503 A  
 H 01 L 21/30 502 R

(72) 発明者 石原 俊信  
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
 内